



# 加圧型MOVPE法によるInNエピタキシャル成長に関する研究

著者	木村 健司
号	57
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4783号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/61589">http://hdl.handle.net/10097/61589</a>

氏名	きむら たけし	
授与学位	名 木 村 健 司	
学位授与年月日	博士 (工学)	
学位授与の根拠法規	平成24年3月27日	
研究科、専攻の名称	学位規則第4条第1項	
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻	
指導教員	加圧型 MOVPE 法による InN エピタキシャル成長に関する研究	
論文審査委員	指 導 教 員 東北大学教授 松岡 隆志	
	主 査 東北大学教授 松岡 隆志	東北大学教授 秩父 重英
	東北大学教授 八坂 洋	東北大学教授 山根 久典
	東北大学教授准 片山 竜二	

## 論文内容要旨

### 【背景・目的】

窒化物半導体は 1993 年に日亜化学が青色発光ダイオードを発表して以来、今日では多方面で青色および白色光源として利用されるようになった。その素子は窒化ガリウム(GaN)と窒化インジウム(InN)から構成されている。しかしながら、InN の基礎的な物性値はバンドギャップ程度の報告に留まっている。InN の結晶成長が困難であり、高品質結晶が得られていないためである。InN は、バンドギャップの値とその温度安定性が従来材料より優れていることから、光通信波長帯の発光素子応用を期待できる材料である。

本研究では、InN の高品質結晶を得ることを目的とする。結晶成長を難しくする要因の一つである窒素平衡蒸気圧に着目した。結晶成長温度付近での窒素離脱および分解を抑制するため、新しい結晶成長装置を開発し、InN のエピタキシャル成長およびその物性評価を行った。

### 【実験】

#### (1) 結晶成長装置の開発

従来の III-V 族半導体の成長には、100Torr 以下で成長する装置が使用されている。窒化物半導体では常圧成長が用いられている。InN の窒素平衡蒸気圧による窒素離脱を抑制するため、加圧下でエピタキシャル成長できる有機金属気相成長装置 (PR-MOVPE) を開発した。従来からある装置に対して、加圧下で制御できるガス供給系、層流を実現できる成長炉形状、および、炉圧制御機構に特徴がある。この結果、最大圧力 3,000 Torr での成長を可能にした。

#### (2) InN 結晶成長と評価

In 原料にトリメチルインジウム、窒素原料にアンモニアを使用し、c 面サファイア基板上に結晶成長した。成長温度は 450 ~ 800 °C、成長圧力は 800 ~ 2,400 Torr、原料のキャリアガスは窒素である。成長には、窒素を捕獲しやすい窒素極性を用いた。表面形態観察には、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡および原子間力顕微鏡を用いた。結晶品質評価には X 線回折(XRD)を使用した。反射率測定により屈折率分散や試料内部のキャリア密度を推定した。

### 【結果・考察】

表面形態は、常圧成長では圧力不足のためポーラス状や樹枝状であったが、新装置では加圧により六角板状の島上成長を実現できた。さらに圧力を高めることにより、基板表面を完全に被覆できた。XRD から、加圧による結晶品質の改善と、625 °C 以下成長での閃亜鉛鉱型結晶の混在とが判明した。この原因は、基板と InN 間に存在する大きな格子不整に

よって発生する圧縮応力により、安定相であるウルツ鉱型結晶から積層欠陥を介して閃亜鉛鉱型結晶に転移したと考えられる。

【結論】

新たに開発した PR-MOVPE 装置を用いて、窒素極性成長することによって、サファイア基板上に、緻密でウルツ鉱型結晶構造単相の InN 薄膜をエピタキシャル成長できた。窒素極性成長と加圧型有機金属気相成長装置を用いることによって、InN 薄膜のエピタキシャル成長技術の方向性を示すことができたと言える。

# 論文審査結果の要旨

本論文は、青色発光ダイオードなどで知られている窒化物半導体 InGaAlN の構成化合物半導体の一つであり、結晶成長技術も確立されていず、物性も明確になっていない窒化インジウム (InN) のエピタキシャル成長法とその光学評価に関する結果をまとめており、全5章からなる。

第1章は、序論であり、窒化物半導体と呼ばれる InGaAlN の物性とその素子応用を概観し、続いて窒化物半導体中でも最もバンドギャップ・エネルギー  $E_g$  が小さい InN の物性とその素子応用、それを阻む InN 薄膜成長の困難性、および、InN の研究動向について述べている。

第2章は、InN の常圧有機金属気相成長について記述している。窒化物半導体の熱的安定相の結晶構造はウルツ鉱型であり、c 軸方向に成長するとき原子の積層順に関する極性が重要となる。本章では、この極性の議論に加え、成長温度、原料供給量、および、窒素/インジウム原料供給比と結晶形態との関係を実験的に調べている。その結果、金属 In の混入防止、表面モフォロジーの平坦化および結晶の高品質化の観点から、常圧成長では、結晶の高品質化に原価があることを示している。最後に、GaN の成長機構からの類推と、高品質化のために必要である成長温度の高温化のために、加圧下での有機金属気相成長を提案に至っている。

第3章は、InN の加圧有機金属気相成長について述べている。加圧下で成長できる有機金属気相成長装置が世の中に存在しないことから、新たに開発する必要がある。本章では、加圧型有機金属気相成長装置の開発をはじめに述べている。続いて、開発した装置を用いて成長した InN について、表面モフォロジーや結晶構造等と、成長条件との関係を明らかにしている。特に、成長条件によっては、安定相であるウルツ鉱型に準安定相である閃亜鉛鉱型結晶が混在する場合があることを見出している。また、成長律速過程についても整理し、加圧型有機金属気相成長装置の可能性を明らかにしている。

第4章は、本研究で InN 薄膜の光学特性評価について述べている。光学吸収端測定から、ウルツ鉱型 InN の  $E_g$  は 0.65 eV であることを示している。同時に閃亜鉛鉱型については 0.4 eV 程度であることを明らかにしている。赤外反射測定から、表面に存在する電荷蓄積層の影響されことなくバルクのキャリア濃度を推定し、高温成長ほど残留キャリア濃度が低減することを確認している。フォトルミネッセンス測定からは、高温成長および高圧成長ほど強度は増大し、線幅は低減することを示している。光学評価からも、高温・高圧成長が結晶の高品質化に適するとしている。

第5章は、本学位論文の総括であり、得られた結論を述べ、今後解決すべき課題とその方策について整理している。N 極性を有する InN を加圧下で有機金属気相成長を行うことによって、①成長温度とインジウム原料供給をパラメータとした相図の拡大、②一般的に高品質結晶の成長に有利な高温成長が可能、③成長層度の向上、④鏡面の連続膜成長、等を実現している。成長条件によっては、準安定相である閃亜鉛鉱型結晶が混在する場合があることを指摘し、その原因は結晶に圧縮応力が加わっている状況で生じやすいことを明らかにしている。

本論文は、いまだ高品質な InN 結晶が得られていない現状において、大量生産可能な有機金属気相成長において加圧下でのエピタキシャル成長が有効であることを世界に先駆けて提案し、新たに加圧型有機金属気相成長装置を開発し、その有効性を実証している。得られた結果は、In を含む窒化物半導体のエピタキシャル成長技術としてトレンドになりつつあり、応用物理学の発展に大きく貢献すると考えられる。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。